

**RADIATION-CURABLE SILICONE RUBBER COMPOSITION AND  
RADIATION-CURED SILICONE RUBBER**

Patent Number: JP9169910  
Publication date: 1997-06-30  
Inventor(s): TAKAHASHI MASAHARU; SEKIGUCHI SUSUMU  
Applicant(s):: SHIN ETSU CHEM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP9169910

Application Number: JP19960245630 19960828

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L83/07 ; C08K3/36 ; C08L83/08

EC Classification:

Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition capable of giving, through its radiation curing, a silicone rubber excellent in mechanical properties and surface characteristics with no need of any secondary treatment for removing by-products and/or low-molecular weight siloxanes in the resultant cured product, with no particular limitation of the silicone rubber's applicability.

**SOLUTION:** This radiation-curable silicone rubber composition comprises an organopolysiloxane  $\geq 100$  in average degree of polymerization expressed by the average composition formula:  $R<1> a R<2> b SiO(4-a-b)/2$  [ $R<1>$  is a (substituted) monovalent hydrocarbon group;  $R<2>$  is a radiation-cross-linkable functional group; (a) and (b) are each positive number satisfying the relationship:  $(a+b) = 1.98-2.02$ ] and reinforcing silica powder  $\geq 50m<2> /g$  in specific surface area. The other objective silicon rubber is obtained by radiation-curing this composition.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

*anyjak + silica*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169910

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R X		C 0 8 L 83/07	L R X
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	
C 0 8 L 83/08			C 0 8 L 83/08	
// C 0 8 F 299/08	M R Y		C 0 8 F 299/08	M R Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-245630	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)8月28日	(72) 発明者	高橋 政晴 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-296233	(72) 発明者	関口 晋 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
(32) 優先日	平7(1995)10月19日	(74) 代理人	弁理士 岩見谷 周志
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

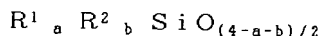
(54) 【発明の名称】 放射線硬化型シリコンゴム組成物及び放射線硬化させたシリコンゴム

(57) 【要約】

【課題】 ゴム硬化物中の副生物や低分子量のシロキサンを除くための二次処理の必要がなく、また適用範囲も特に制限されることもなく、機械的特性及び表面特性の優れたシリコンゴムが得られる放射線硬化型シリコンゴム組成物及びその硬化物であるシリコンゴムを提供する。

【解決手段】 (A) 平均組成式:  $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$  (式中、 $R^1$  は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は放射線架橋性官能基であり、 $a$  及び  $b$  は  $a+b=1.98\sim 2.02$  を満足する正数である) で示される平均重合度100以上のオルガノポリシロキサン、及び (B) 比表面積が  $50 m^2/g$  以上である補強性シリカ粉末を含有する放射線硬化型シリコンゴム組成物及び該組成物を放射線照射により硬化させて得られるシリコンゴム。

## 【特許請求の範囲】



(式中、 $R^1$  は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は放射線架橋性官能基であり、 $a$  及び  $b$  は  $a+b=1.98\sim 2.02$  を満足する正数である) で示される平均重合度が100以上のオルガノポリシロキサン、及び(B)比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上である補強性シリカ粉末を含有する放射線硬化型シリコンゴム組成物。

【請求項2】 前記(A)成分のオルガノポリシロキサンが、平均重合度3000以上のオルガノポリシロキサンゴムである請求項1に記載の放射線硬化型シリコンゴム組成物。

【請求項3】 前記平均組成式(1)の $R^2$  で表される放射線架橋性官能基がアクリロイルアルキル基、メタクリロイルアルキル基及びメルカプトアルキル基から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の放射線硬化型シリコンゴム組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の放射線硬化型シリコンゴム組成物に、電子線、 $\gamma$ 線及び紫外線から選ばれる少なくとも1種の放射線を照射して該組成物を硬化することにより得られるシリコンゴム。

【請求項5】 シリコンゴム表面の動摩擦係数が0.5以下である請求項4記載のシリコンゴム。

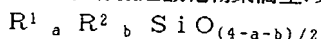
## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は加硫特性及び生産効率等が良好な新規の放射線硬化型シリコンゴム組成物、及び該組成物を放射線により硬化させた、表面特性の優れたシリコンゴムに関する。

【0002】

【従来の技術】シリコンゴムは優れた耐候性、電気特性、低圧縮永久歪、耐熱性及び耐寒性等を有しているため、近年、電子機器、自動車、建築、医療、食品等の様々な分野で広く使用されている。具体的な用途としては、例えば、電気炊飯器、冷蔵庫、電機ポット等の各種家電製品用パッキン；食品保存ケース等に用いるパッキン；カテーテル等の各種医療用チューブ；電線チューブなどが挙げられる。従来、このようなシリコンゴムを得る方法の一つとして、ミラブル型シリコン組成物を加熱加硫する方法が知られている。そして、このミラブル型シリコン組成物には、有機過酸化物架橋型のものと付加反応架橋型のものがある。有機過酸化物架橋型の



(式中、 $R^1$  は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は放射線架橋性官能基であり、 $a$  及び  $b$  は  $a+b=1.98\sim 2.02$  を満足する正数である) で示される平均重合度が100以上のオルガノポリシロキサン、及び(B)比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上である補強性シリカ粉末を含有する放射線硬化型シリコンゴム組成物を提供する。

## 【請求項1】 (A) 下記平均組成式(1)：

(1)

ものは、有機過酸化物を含むシリコン組成物を加熱して有機過酸化物によりラジカルを発生させシリコン生ゴムを架橋するものである。そして、付加反応架橋型のものは、例えば、ビニル基を含有するオルガノポリシロキサン生ゴム、ハイドロジェンシリル基を有するオルガノシロキサン並びに白金系触媒を含む組成物において、ヒドロシリル化反応により架橋するものである。しかし、有機過酸化物架橋型の組成物では、これを硬化して得られたシリコンゴムから分解副生物を取り除くために200℃前後の高温で長時間加熱するという二次処理が必要となる。従って、このような組成物では、得られるゴム製品の生産効率が悪いという問題がある。また付加反応架橋型の組成物は、付加反応の際にアミンや硫化物が該物質が極微量でも存在すると、これらが触媒毒となって加硫阻害を生じるという欠点がある。従って、付加反応架橋型のものは、これらのアミンや硫化物等の触媒毒となり得る加硫阻害物質が存在しない場合のみ適用範囲が限定されるという問題がある。また付加反応架橋型のものは、得られたシリコンゴム中に低分子量のシロキサンを含むため、これらがシリコンゴム表面にブリードしないように、これらを除くための二次処理が必要となる。

【0003】また、従来のシリコンゴムは摩擦抵抗が他の合成ゴムに比べて高く、表面特性(表面滑り性)が優れているとはいえない。このため、表面摩擦抵抗の少ないシリコンゴムの開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、硬化時に副生成物が生成せず、シリコンゴム中に低分子量のシロキサンが極めて少ないため、これらを除去するための二次処理の必要がなく、またアミンや硫化物が触媒毒となることもないので適用範囲が特に制限されることもなく、さらには機械的強度及び表面特性の優れたシリコンゴムを得ることができる放射線硬化型シリコンゴム組成物及び放射線照射により硬化させたシリコンゴムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 下記平均組成式(1)：

(1)

【0006】また、本発明は、前記の放射線硬化型シリコンゴム組成物に、電子線、 $\gamma$ 線及び紫外線から選ばれる少なくとも1種の放射線を照射して該組成物を硬化することにより得られるシリコンゴムを提供する。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】

# ④ 放射線硬化型シリコーンゴム組成物

## (A) 成分

本発明に用いる(A)成分のオルガノポリシロキサンは、前記平均組成式(1)で示されるものである。式(1)中、 $R^1$ で表される非置換又は置換の1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基；アルカリール基；並びにこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部がフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブromoエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基などが挙げられ、好ましくは炭素原子数が1~10のものであり、より好ましくは炭素原子数が1~8のものであり、特に好ましくはメチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0009】式(1)の $R^2$ で表される放射線架橋性官能基としては、例えば、アクリロイルメチル基、 $\beta$ -アクリロイルエチル基、 $\gamma$ -アクリロイルプロピル基等のアクリロイルアルキル基；メタクリロイルメチル基、 $\beta$ -メタクリロイルエチル基、 $\gamma$ -メタクリロイルプロピル基等のメタクリロイルアルキル基；メルカプトメチル基、 $\beta$ -メルカプトエチル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基等のメルカプトアルキル基などが挙げられる。

【0010】全置換基( $R^1$ 及び $R^2$ )に対する放射線架橋性官能基( $R^2$ )の割合は、0.005~15モル%程度が好ましく、さらに好ましくは0.05~5モル%、最も好ましくは0.25~2.5モル%である。この割合が少なすぎると本発明の組成物が放射線から十分エネルギーを吸収することができない場合がある。逆に、多すぎると重合度が十分に大きい(A)成分のオルガノポリシロキサンを得ることができない場合がある。

【0011】式(1)のa及びbは、 $a+b=1.98\sim 2.02$ を満足する正数である。

【0012】式(1)で表されるオルガノポリシロキサンは、平均重合度が100以上、好ましくは3000以上のオルガノポリシロキサングム、さらに好ましくは4,000~

20,000のオルガノポリシロキサングムである。また、25℃における粘度が100cSt以上のものが好ましく、さらに好ましくは100,000~100,000,000cStである。

(A)成分は、前記式(1)で表されるものであれば特に制限はなく、直鎖状、環状、或いは三次元網目状のオルガノポリシロキサンの何れでもよく、また、これらの2種以上の混合物であってもよい。特に(A)成分として代表的なものは、分子鎖両末端がトリオルガノシリル基、好ましくはトリメチルシリル基で停止した直鎖状のものである。このような分子鎖両末端がトリオルガノシリル基で停止した直鎖状のオルガノポリシロキサンは、例えば、次のようにして得ることができる。即ち、

(a) 下記一般式(2)：

【0013】

【化1】



(式中、 $R^3$ は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基であり、nは1~3000の整数である)で表されるシラノール基を有するオルガノシラン及びオルガノシロキサンから選ばれる少なくとも1種、(b) 下記一般式(3)：

【0014】

【化2】



(式中、 $R^4$ は非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 $R^5$ は放射線架橋性官能基であり、mは1~300の整数である)で表されるシラノール基を有するオルガノシラン及びオルガノシロキサンから選ばれる少なくとも1種、及び(c) 下記一般式(4)：

【0015】

【化3】



(式中、 $R^6$ 及び $R^7$ は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基である)で表されるモノアシロキシシランを予め混合し、該混合物をpK<sub>a</sub>3以下の酸性化合物の存在下で加熱してこれらの成分を重合して前記放射線架橋性官能基を含有するオルガノポリシロキサングムを得ることができる。

## 【0016】(a)成分

前記一般式(2)の $R^3$ で表される非置換又は置換の1価炭化水素基としては、前記 $R^1$ と同様のものが挙げられる。一般式(2)の $n$ は1~3000の整数であり、経済性の観点から10~1000の整数が好ましい。

【0017】(a)成分は、前記一般式(2)の $n$ が1のオルガノシラン、 $n$ が2~3000のオルガノシロキサン又はこれらの2種以上の混合物であってもよい。

【0018】(a)成分のオルガノシロキサンは、例えば、環状オルガノシロキサンを開環重合して得ることができるが、該オルガノシロキサンには、通常、下記一般式(5)：

【0019】

【化4】



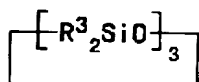
(式中、 $R^3$ は前記と同じであり、 $L$ は3~25の整数である)で表される低分子量環状オルガノシロキサン(以下、低分子量環状オルガノシロキサンという)を不純物として含有する。

【0020】(a)成分としては、前記低分子量環状オルガノシロキサンの含有量が5000ppm以下、特に2000ppm以下のものが好ましい。このように低分子量環状オルガノシロキサンの含有量を低減した(a)成分を用いることにより、本発明の組成物に用いる

(A)成分のオルガノポリシロキサンに不純物として含まれる前記低分子量環状オルガノシロキサンの含有量を6000ppm以下に低減することができる。(a)成分中の低分子量環状オルガノシロキサンを除去する方法としては、例えばストリッピング法等が挙げられる。また、(a)成分中の低分子量環状オルガノシロキサンが充分除かれている場合、具体的には、低分子量環状オルガノシロキサン含有量を1000ppm以下にした場合には、前記(A)成分中の低分子量環状オルガノシロキサン含有量を2000ppm以下にすることができる。また、(a)成分として、下記一般式：

【0021】

【化5】



(式中、 $R^3$ は前記と同じである)で表される環状トリシロキサンを開環重合したものをを用いることにより、さらに低分子量環状オルガノシロキサン含有量を低減することができる。

## 【0022】(b)成分

(b)成分は、前記一般式(3)で表されるシラノール基を有するオルガノシラン又はオルガノシロキサンである。一般式(3)の $R^4$ で表される非置換又は置換の1

価炭化水素基としては、前記 $R^1$ と同様のものが挙げられる。

【0023】一般式(3)の $R^5$ で表される放射線架橋性官能基としては、前記 $R^2$ と同様のものが挙げられる。

【0024】一般式(3)の $m$ は1~300の整数であり、好ましくは1~100、より好ましくは1~10の整数である。

【0025】(b)成分としては、前記一般式(3)の $m$ が1のオルガノシラン、 $m$ が2~300のオルガノシロキサン又はこれらの2種以上の混合物であってもよい。

【0026】(b)成分の使用量は、(a)成分100重量部当たり、通常、0.01~50重量部、好ましくは0.1~30重量部であるが、放射線架橋性官能基の割合が前記した範囲に入るようにするのが好ましい。

## 【0027】(c)成分

(c)成分は、前記一般式(4)で表されるモノアシロキシシランである。この(c)成分は、前記(A)成分のオルガノポリシロキサンの末端をトリオルガノシリル基で停止するものであり、オルガノポリシロキサンの分子鎖両末端に有機基を導入する以外に、オルガノポリシロキサンの重合度を制御するものである。

【0028】一般式(4)の $R^6$ 及び $R^7$ で表される非置換又は置換の1価炭化水素基としては、 $R^1$ と同様のものが挙げられる。また入手が容易なことから $R^7$ がメチル基のものが好適である。

【0029】(c)成分のモノアシロキシシランの具体例としては、例えば、トリメチルアセトキシシラン、ジメチルビニルアセトキシシラン等が挙げられる。(c)成分のモノアシロキシシランは、1種単独で或いは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0030】(c)成分の使用量は、目的物であるオルガノポリシロキサンガムの重合度から算出して適宜に決定することができる。例えば、重合度が5000のオルガノポリシロキサンガムを得る場合には、前記(a)成分及び(b)成分の合計量1モル当たり、 $2 \times 10^{-4}$ モルの(c)成分が使用される〔(C)成分(ストッパー)が多いほど重合度は小さくなる〕。

## 【0031】酸性化合物

前記酸性化合物は触媒として作用する。この酸性化合物としては、例えば、特開平3-179027号公報に開示された酸性触媒が挙げられる。具体的には、例えば、 $CF_3COOH$ 、 $FCH_2COOH$ 、 $C_3F_7COOH$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)COOH$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $ClCH_2COOH$ 、 $BrCH_2COOH$ 、 $CH_2(COOH)_2$ 等が挙げられる。

【0032】前記酸性化合物は、通常、20℃における $pK_a$ の値が-3~3の範囲のものであり、より好まし

くは0～3のものである。pK<sub>a</sub>の値が高すぎると縮重合反応の速度が小さくなり、重合終了までに長時間を要する。また、逆に低すぎると重合物のシロキサン結合において切断が起こるため、低分子量のシロキサンが副生するので好ましくない。

【0033】酸性化合物の使用量は、前記(a)成分及び(b)成分の合計量100重量部当たり、通常、0.001～10重量部であり、好ましくは0.1～10重量部である。

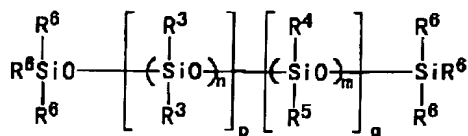
【0034】また、前記(a)成分、(b)成分及び(c)成分の混合物を酸性化合物の存在下に加熱する際に、これらの成分以外に、放射線架橋性官能基を重合反応から保護する目的でジ(トープチル)ヒドロキシトルエン(以下、BHTという)、N-N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン(アンテージDp)等の重合禁止剤を該混合物に添加するのが望ましい。これらの重合禁止剤の添加量は、前記(a)成分及び(b)成分の合計量100重量部当たり、通常、0.0001～0.1重量部、好ましくは0.001～0.01重量部である。この添加量が少な過ぎると、前記の保護効果が認められず、ゲル化が進行する場合がある。これとは逆に多すぎると前記(a)成分、(b)成分及び(c)成分が重合するのを阻害する場合がある。これらの重合禁止剤は1種単独でも2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0035】前記の加熱温度は、通常、20～200℃であり、好ましくは100～150℃である。この加熱温度が低すぎると重合終了までに長時間を要する。また加熱温度は使用する原料の沸点以下で行うことが好ましい。重合時間は、通常1～72時間であるが、酸性化合物の添加量を増加することで反応時間を短縮することができる。重合方法はバッチプロセスで行っても、連続プロセスで行っても良い。

【0036】このような方法で得られるオルガノポリシロキサンは、例えば、下記式：

【0037】

【化6】



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、n及びmは前記と同じであり、p及びqは正の整数である)で表されるものであり、重合度は100以上である。また、この方法を用いると、低分子シロキサンが副生せず、必要であれば、従来困難であった重合度3000以上、代表的には、4000～20000のガム状のものも製造することができる。

【0038】(B)成分

本発明の組成物に用いる(B)成分の補強性シリカ粉末は、機械的強度に優れたシリコンゴムを得るために必須とされるものである。該補強性シリカ粉末は、比表面積(BET値、以下同じである)が50m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは100～400m<sup>2</sup>/gである必要がある。この比表面積が小さすぎると、得られるシリコンゴムの機械的強度が低下する。

【0039】このような補強性シリカとしては、例えば煙霧質シリカ、沈降シリカ等が挙げられる。

【0040】補強性シリカ粉末の使用量は、前記(A)成分100重量部当たり、通常、5～70重量部、好ましくは30～50重量部である。この使用量が少なすぎるとシリコンゴムの十分な補強効果が得られない場合があり、多すぎるとシリコンゴムの加工性が悪くなると共に、得られるシリコンゴムの機械的強度が低下する場合がある。

【0041】その他の成分

本発明の組成物には前記の必須成分以外に、必要に応じて増量剤として粉碎石英、珪藻土、炭酸カルシウム等の充填剤を添加してもよい。

【0042】また本発明の組成物には、必要に応じて増感剤、着色剤、耐熱性向上剤、導電性充填剤(例えば、カーボンブラック等)などの各種添加剤、反応制御剤、離型剤、充填剤用分散剤などを添加することができる。なお、前記充填剤用分散剤として使用されるジフェニルシランジオール、各種アルコキシシラン、カーボンファンクショナルシラン、シラノール基含有低分子シロキサン等の使用量は、本発明の効果を損なわないように最小限に止めることが好ましい。

【0043】組成物の製造

本発明の組成物は、前記の各成分を2本ロール、バンバリーミキサー、ドウミキサー(ニーダー)等のゴム混練機を用いて均一に混合し、必要に応じて加熱処理を施すことにより得ることができる。この場合、例えば、(A)成分のオルガノポリシロキサン及び(B)成分の補強性シリカ等を予め混合してベースコンパウンドを調製し、これに任意成分を混合してもよい。

【0044】このようにして得られた本発明のシリコンゴム組成物は、注型成形、金型加圧成形、押し出し成形などの種々の成形法によって所望の形状のシリコンゴムに成形することができる。

【0045】② シリコンゴム

本発明のシリコンゴムは、上記シリコンゴム組成物に放射線を照射して硬化させることにより得られる。こうして得られる本発明のシリコンゴムは、表面の動摩擦係数が0.5以下という優れた表面特性を有する。

【0046】放射線としては、放射線崩壊によって放出される粒子(光子を含む)からなるビームが挙げられ、具体的には、例えば、α線、β線、γ線、X線、電子線、紫外線、赤外線、可視光、陽子線、中性子線等が挙

げられ、これらを2種以上組み合わせてもよい。中でも、設備、生産性、経済的観点から電子線、 $\gamma$ 線、紫外線が好ましい。例えば、電子線を使用した組成物の硬化方法としては、得ようとするシリコンゴムの形状に対応する電子線発生装置を用いて電子線を照射する。例えば特定厚さのシリコンゴムを得る場合には、電子線の出力を一定にして硬化すればよい。照射する電子線量は、得ようとするシリコンゴムの形状により適宜に選択できるが、通常、1 kGy $\sim$ 500 kGy程度でよく、好ましくは10 $\sim$ 300 kGyである。

#### 【0047】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0048】各実施例で用いたゴム状オルガノポリシロキサンは、分子鎖両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン（シラノール基含有率0.0195モル、不純物としてD単位3 $\sim$ 25の低分子量環状オルガノシロキサンを1080ppm含有する。）500gに対し、対応する量の $\gamma$ -アクリロイルプロピルメチルシランジオールをセパラブルフラスコに仕込み、室温で30分間攪拌し、次いでこのセパラブルフラスコ内にトリメチルアセトキシシラン0.1g、 $C_3F_7CF(CF_3)CF_2OCF_2(CF_3)COOH$ （20 $^{\circ}C$ におけるpKaが0.20）0.5g及びBHT（重合禁止剤）0.3gを添加し、30分間攪拌し、100 $^{\circ}C$ に加熱し、攪拌しながら10時間縮重合反応させることにより調製した。

#### 【0049】実施例1

ジメチルシロキサン単位99.475モル%、 $\gamma$ -アクリロイルプロピルメチルシロキサン単位0.5モル%、トリメチルシロキサン単位0.025モル%からなり、平均重合度が約8,000であるゴム状オルガノポリシロキサン100重量部（D単位3 $\sim$ 25の環状オルガノシロキサンを1200ppm含有する）に、分散剤として分子鎖両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン（重合度：10）4重量部及び比表面積が200 m<sup>2</sup>/gであるフェームドシリカ〔日本アエロジル株式会社製〕50重量部を添加し、これらを二本ロールで混練してコンパウンドを調製した。次いで、このコンパウンドを室温でプレス成型し、2mm厚のシートを得た。そして、該シートにES社製エレクトロンカーテン型を用いて電子線を照射し（照射条件：50kGy、加電圧2MV、電流2mA）、シリコンゴムシートを得た。得られたシリコンゴムシートの下記ゴム物性を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0050】（ゴム物性）

硬さ（目盛）：JIS K 6301に準拠して測定した。なお、測定はスプリング式硬さ試験機のA型を使用した。

【0051】引張強さ(kgf/cm<sup>2</sup>)：JIS K 6301に準拠して測定した。

【0052】伸び(%)：JIS K 6301に準拠して測定した。

【0053】引裂強さ(kgf/cm)：JIS K 6301に準拠して測定した。なお、試験片はA型を採用した。

【0054】動摩擦係数：250gf、500gf、1000gfの各荷重時の動摩擦係数をHEIDON型表面性測定装置で測定した。

#### 【0055】実施例2

実施例1で用いたゴム状オルガノポリシロキサンに代えて、ジメチルシロキサン単位98.975モル%、 $\gamma$ -アクリロイルプロピルメチルシロキサン単位1.0モル%、トリメチルシロキサン単位0.025モル%からなり、平均重合度が約8,000であるゴム状オルガノポリシロキサン（D単位3 $\sim$ 25の環状オルガノシロキサンを980ppm含有する）を用い、コンパウンド中に含まれるD単位3 $\sim$ 25の量を表1のようにした以外は、実施例1と同様にしてシリコンゴムシートを得た。得られたシリコンゴムシートについて、実施例1と同様にしてゴム物性を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0056】実施例3 $\sim$ 4

実施例1で用いたゴム状オルガノポリシロキサンに代えて、ジメチルシロキサン単位96.975モル%、 $\gamma$ -アクリロイルプロピルメチルシロキサン単位3.0モル%、トリメチルシロキサン単位0.025モル%からなり、平均重合度が約8,000であるゴム状オルガノポリシロキサン（D単位3 $\sim$ 25の環状オルガノシロキサンを1320ppm含有する）を用い、コンパウンド中に含まれるD単位3 $\sim$ 25の量を表1のようにした以外は、実施例1と同様にしてシリコンゴムシートを得た。得られたシリコンゴムシートについて、実施例1と同様にしてゴム物性を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0057】実施例5

ジメチルシロキサン単位96.975モル%、 $\gamma$ -アクリロイルプロピルメチルシロキサン単位3.0モル%、トリメチルシロキサン単位0.025モル%からなり、平均重合度が約8,000であるゴム状オルガノポリシロキサン（D単位3 $\sim$ 25の環状オルガノシロキサンを1320ppm含有する）に、分散剤として分子鎖両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン（重合度：10）4重量部、比表面積が200 m<sup>2</sup>/gのフェームドシリカ〔日本アエロジル株式会社製〕50重量部及び増感剤として2,2-ジエトキシアセトフェノン2.0重量部添加し、これらを二本ロールで混練してコンパウンドを調製した。次いで、このコンパウンドを室温でプレス成型し、2mm厚のシートを得た。そして、該シートにスガ試験機株式会社製の紫外線照射装置を用いて紫外線を照射し（照射条件：1000mJ/cm<sup>2</sup>）、シリコンゴムシートを得た。得られたシリコンゴムシートについて、実施例1と同様にしてゴム物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0058】比較例1

ジメチルシロキサン単位99.475モル%、ビニルメチルシロキサン単位0.5モル%、ジメチルビニルシロキサン単位0.025モル%からなり、平均重合度が約8,000であるゴム状オルガノポリシロキサン100重量部（D単位3～25の環状オルガノシロキサンを15600 ppm含有する）に、分散剤として、分子鎖両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン（重合度：10）4重量部及び比表面積が200 m<sup>2</sup>/gのフェームドシリカ〔日本アエロジル株式会社製〕50重量部を添加し、これらを二本ロールを用い180℃で7時間加熱混練してコンパウンドを調製した。このコンパウンドに2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド/日本アエロジル株式会社製フェームドシリカの80%ペースト1部を混合した。次に、この混合物を120℃で10分間プレスキュアーした後、さらに200℃で4時間ポストキュアーしてシリコーンゴムシートを得た。得られたシリコーンゴムシートについて、実施例1と同様にしてゴム物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0059】比較例2

ジメチルシロキサン単位99.475モル%、ビニルメチルシロキサン単位0.5モル%、ジメチルビニルシロキサン単位0.025モル%からなり、平均重合度が約8,000であるガ

ム状オルガノポリシロキサン100重量部（D単位3～25の環状オルガノシロキサンを15600 ppm含有する）に、分散剤として、分子鎖両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン（重合度：10）4重量部及び比表面積が200 m<sup>2</sup>/gのフェームドシリカ〔日本アエロジル株式会社製〕50重量部を添加し、これらを二本ロールを用い180℃で7時間加熱混練してコンパウンドを調製した。このコンパウンドに1,3,5,7-テトラヒドロジェン-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン0.2重量部、及びビニルシロキサン塩化白金錯体のビニルジメチルシロキサン溶液（25℃における粘度：600 cSt）0.05重量部を混合した。次に、この混合物を165℃で10分間プレスキュアーした後、さらに200℃で4時間ポストキュアーしてシリコーンゴムシートを得た。得られたシリコーンゴムシートについて、実施例1と同様にしてゴム物性を測定した。結果を表2に示す。

【0060】また、各シリコーンゴムシート表面を指触したところ、比較例1及び2についてはタック感があったが、他についてはタック感はなかった。

#### 【0061】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
船状ポリシリシロキサン 中の テトラヒドロシリル基 含有量(mol%)		0.25	0.5	1.5	1.5
コンパウンド中に含まれる D3～D25 量 (ppm)		820	653	890	653
電子線照射量(kGy)		50	50	50	50
紫外線照射量(mJ/cm <sup>2</sup> )		—	—	—	—
動摩 擦係 数	250gf荷重	0.48	0.46	0.31	0.30
	500gf荷重	0.47	0.45	0.26	0.24
	1000gf荷重	0.45	0.42	0.23	0.22
硬さ(目盛)		48	54	68	70
引張強さ(kgf/cm <sup>2</sup> )		98	75	81	68
伸び(%)		648	574	489	279
引裂強さ(kgf/cm)		41	40	41	26
シート中に含まれる D3～D25 量 (ppm)		830	649	895	880

表中、D3～D25量とは、D単位3～25の環状オルガノシロキサンの含有量を表す（以下同様）。

#### 【0062】

【表2】



	実施例 5	比較例 1	比較例 2
ガム状オルガノポリシロキサン 中の γ-アクリロイルプロピル基 含有量(モル%)	1.5	—	—
コンパウンド中に含まれる D3~D25量 (ppm)	890	10400	10400
電子線照射量(kGy)	—	—	—
紫外線照射量(mJ/cm <sup>2</sup> )	1000	—	—
動 摩 擦 係 数	250gf荷重	0.47	1.40
	500gf荷重	0.44	1.12
	1000gf荷重	0.42	0.87
硬さ (目盛)	42	44	46
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	90	112	100
伸び (%)	720	630	594
引張強さ (kgf/cm)	32	19	18
シート中に含まれる D3~D25 量 (ppm)	876	9530	9730

**実施例 6**

実施例 1 で用いたガム状オルガノポリシロキサンに代えて、ジメチルシロキサン単位98.975モル%、γ-アクリロイルプロピルメチルシロキサン単位1.0 モル%、トリメチルシロキサン単位0.025 モル%からなり、平均重合度が約8,000 であるガム状オルガノポリシロキサン (D 単位3~25の環状オルガノシロキサンを1180 ppm含有する) を用い、コンパウンド中に含まれる D 単位3~25の量を表3のようにした以外は、実施例 1 と同様にして2 mm厚の未硬化シートを得た。このシートを2枚用意した。そして、各シートにES社製エレクトロンカーテン型を用いて電子線を照射し(照射条件: 50 kGy又は100 kGy、加電圧2 MV、電流2 mA)、シリコーンゴムシートを得た。得られたシリコーンゴムシートについて実施例 1 と同様にゴム物性を測定した。結果を表3に示す。

**【0063】実施例 7**

実施例 1 で用いたガム状オルガノポリシロキサンに代えて、ジメチルシロキサン単位96.975モル%、γ-アクリロイルプロピルメチルシロキサン単位3.0 モル%、トリメチルシロキサン単位0.025 モル%からなり、平均重合度が約8,000 であるガム状オルガノポリシロキサン (D 単位3~25の環状オルガノシロキサンを1020 ppm含有する) を用い、コンパウンド中に含まれる D 単位3~25の量を表3のようにした以外は、実施例 6 と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。得られたシリコーンゴムシートについて、実施例 1 と同様にゴム物性を測定した。結果を表3に示す。

**【0064】実施例 8**

実施例 1 で用いたガム状オルガノポリシロキサンに代えて、ジメチルシロキサン単位94.975モル%、γ-アクリロイルプロピルメチルシロキサン単位5.0 モル%、トリメチルシロキサン単位0.025 モル%からなり、平均重合

度が約8,000 であるガム状オルガノポリシロキサン (D 単位3~25の環状オルガノシロキサンを1260 ppm含有する) を用い、コンパウンド中に含まれる D 単位3~25の量を表3のようにした以外は、実施例 6 と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。得られたシリコーンゴムシートについて、実施例 1 と同様にゴム物性を測定した。結果を表3に示す。

**【0065】実施例 9**

シリコーンゴムシートの製造の際、電子線照射の代わりにスガ試験機株式会社製紫外線照射装置を用いて紫外線照射(照射条件: 1000mJ/cm<sup>2</sup>)を行った以外は、実施例 8 と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。得られたシリコーンゴムシートについて、実施例 1 と同様にゴム物性を測定した。結果を表3に示す。

**比較例 3**

ジメチルシロキサン単位99.475モル%、ビニルメチルシロキサン単位0.5 モル%、ジメチルビニルシロキサン単位0.025 モル%からなり、平均重合度が約8,000であるガム状オルガノポリシロキサン100 重量部 (D 単位3~25の環状オルガノシロキサンを15600 ppm 含有する) に、分散剤として、分子鎖両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン(重合度: 10) 4 重量部及び比表面積が200m<sup>2</sup>/gのフュームドシリカ〔日本アエロジル株式会社製〕35 重量部及び球状シリカ〔株式会社マイクロン製〕20 重量部を添加し、これらを二本ロールを用い180℃で7時間加熱混練してコンパウンドを調製した。このコンパウンドに2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド/フュームドシリカ〔日本アエロジル株式会社製〕の80%ペースト1 重量部を添加し、120℃で10分間プレスキュアーした後、さらに200℃で4時間ポストキュアーしてシリコーンゴムシートを得た。得られたシリコーンゴムシートについて、実施例 1 と同様にしてゴム物性を測定した。結果を表4に示す。

【0066】また、実施例6～9及び比較例3の各シリコーンゴムシート表面を指触したところ、比較例3についてはタック感があったが、他についてはタック感はない。

かった。

【0067】

【表3】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
加状シリコーン中の γ-アクリロイルプロピル基 含有量(モル%)	0.5	1.5	2.5	2.5
コンパウンドに含まれる D3～D25量(ppm)	850	820	900	900
電子線照射量(kGy)	50 100	50 100	50 100	—
紫外線照射量(mJ/cm <sup>2</sup> )	—	—	—	1000
動摩擦係数				
250gf荷重	0.48 0.49	0.37 0.33	0.34 0.36	0.48
500gf荷重	0.47 0.49	0.28 0.30	0.27 0.33	0.44
1000gf荷重	0.42 0.45	0.22 0.27	0.21 0.25	0.41
硬さ(目盛)	54 55	68 70	75 78	65
引張強さ(kgf/cm <sup>2</sup> )	75 58	81 68	85 65	80
伸び(%)	570 280	490 270	400 250	600
シートに含まれるD3～ D25量(ppm)	840	810	890	890

【0068】

【表4】

	比較例3
コンパウンドに含まれる D3～D25の量(ppm)	10400
電子線照射量(kGy)	—
紫外線照射量(mJ/cm <sup>2</sup> )	—
動摩擦係数	
250gf荷重	0.82
500gf荷重	0.75
1000gf荷重	0.60
硬さ(目盛)	51
引張強さ(kgf/cm <sup>2</sup> )	50
伸び(%)	320
シートに含まれる D3～D25量(ppm)	9420

【発明の効果】本発明の組成物は、その硬化物であるシリコーンゴム中の副生物や低分子量のシロキサンを除くための二次処理の必要がないので、該シリコーンゴムを用いた製品の生産効率が優れ、しかも機械的強度に優れたシリコーンゴムを得ることができる。また硬化阻害物質も特にないので利用範囲が制限されない。さらに本発明の組成物を放射線照射により硬化させて得られるシリコーンゴムは動摩擦係数が0.5以下と低く、表面特性も優れている。

【0069】